

**PRODUCTION OF ARYLENE SULFIDE POLYMER****Publication number:** JP63243133 (A)**Also published as:****Publication date:** 1988-10-11

EP0280271 (A2)

**Inventor(s):** GAI SENATOA; UEIITEE UEIDO SHIYAN; KENESU DOUEIN  
GOOTSU

EP0280271 (A3)

**Applicant(s):** PHILLIPS PETROLEUM CO

CA1312410 (C)

**Classification:****- international:** C08G75/02; C08G75/00; (IPC1-7): C08G75/02**- European:** C08G75/02B6; C08G75/02B12D; C08G75/02B14B**Application number:** JP19880034926 19880217**Priority number(s):** US19870017948 19870224

Abstract not available for JP 63243133 (A)

Abstract of corresponding document: EP 0280271 (A2)

Arylene sulfide polymers which can be linear, branched or modified are prepared by a process which comprises the steps of: a) admixing a sulfur source and a cyclic organic amide in the presence of water to form an aqueous admixture wherein the molar ratio of the sulfur source to the cyclic organic amide is at least about 0.6:1 to about 1:1; b) dehydrating said aqueous admixture to form a dehydrated admixture; c) admixing with said dehydrated admixture at least one polymerizable halo-substituted aromatic compound to form a polymerization mixture; d) subjecting the polymerization mixture to polymerization conditions effective to produce the arylene sulfide polymer; and 3) recovering the arylene sulfide polymer.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-243133

⑫ Int.Cl.<sup>1</sup>  
C 08 G 75/02識別記号  
NTW庁内整理番号  
8016-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月11日

審査請求 未請求 請求項の数 16 (全9頁)

⑭ 発明の名称 硫化アリーレン重合体の製法

⑮ 特願 昭63-34926  
⑯ 出願 昭63(1988)2月17日  
⑰ 优先権主張 ⑯ 1987年2月24日 ⑯ 米国(US) ⑯ 17948

⑱ 発明者 ガイ・セナトア アメリカ合衆国テキサス州ボーガー, アドーブ・トレイル  
11エイ

⑲ 発明者 ウエイター・ウエイド・シャン アメリカ合衆国オクラホマ州バートルズヴィル, サウス・イースト・ベルモント・ロード 825

⑳ 発明者 ケネス・ドウェイン・ゴーツ アメリカ合衆国オクラホマ州バートルズヴィル, メルローズ・ドライブ 1753

㉑ 出願人 フィリップス・ペトロリウム・カンパニー アメリカ合衆国オクラホマ州バートルズヴィル (番地なし)

㉒ 代理人 弁理士 湯浅恭三 外4名

## 明細書

## 1. [発明の名称]

硫化アリーレン重合体の製法

## 2. [特許請求の範囲]

## (1) 硫化アリーレン重合体の製法において:

a) 少なくとも一つの硫黄源と少なくとも一つの環状有機アミドからなる化合物を水の存在下に混合して、該硫黄源対該環状有機アミドのモル比が少なくとも約1.6:1から約1:1までの水性混合物を形成し;

b) 該水性混合物を脱水して脱水済混合物となし;

c) 該脱水済混合物に、ジハロ置換芳香族化合物およびジハロ置換芳香族と1分子当たり3~6個のハロゲン原子を有するポリハロ置換芳香族との混合物からなる群から選ばれた少なくとも一つの重合可能なハロ置換芳香族化合物を混合して重合混合物となし;

(d) 該重合混合物を、硫化アリーレン重合体を含む混合物を製するのに有効な重合条件下において重合せしめ;

e) 該硫化アリーレン重合体を回収する;

工程からなる前記硫化アリーレン重合体の製法。

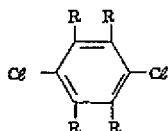
(2) 該水性混合物が、アルカリ金属水酸化物とアルカリ金属カルボン酸塩からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物を更に含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 該硫黄源がアルカリ金属硫酸化物を包含する特許請求の範囲第1項記載の方法。

(4) 該水性混合物が少なくとも一つのアルカリ金属カルボン酸塩を更に含む特許請求の範囲第3項記載の方法。

(5) 該アルカリ金属硫酸化物が硫酸ナトリウムであり、該アルカリ金属カルボン酸塩が酢酸ナトリウムであり、そして該環状有機アミドがN,N'-エチレンジピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ピロリドン、カプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-メチル-カプロラクタム及びそれらの混合物からなる群から選ばれたものである特許請求の範囲第4項記載の方法。

(6) 該ハロ置換芳香族化合物がp-ジクロロ置換芳香族化合物並びにp-ジクロロ置換芳香族化合物に下記式を有するm-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン及びアルキル置換p-ジクロロベンゼンの少なくとも一つを合計で0~約10モルバーセント含む混合物からなる群から選ばれたジハロ置換芳香族を含むことを特徴とし、かつ該環状有機アミドがN,N'-エチレンジピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ピロリドン、カブロラクタム、N-エチルカブロラクタム、N-メチルカブロラクタム及びそれらの混合物からなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。



(式中、Rは水素または1~4個の炭素原子を有するアルキル基でRの少なくとも一つは水素では

ない。) (7) 該重合可能なハロ置換芳香族化合物がジハロ置換芳香族化合物と1分子当たり3~6個のハログン原子を有するポリハロ置換芳香族化合物との混合物からなる特許請求の範囲第5項記載の方法。

(8) 該ジハロ置換芳香族化合物がp-ジクロロベンゼンであり、該ポリハロ置換芳香族化合物がトリクロロベンゼンである特許請求の範囲第7項記載の方法。

ない。)

(9) 該硫酸資源がアルカリ金属水酸化物と硫化水素からなる特許請求の範囲第2項記載の方法。

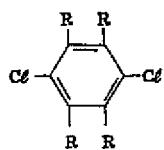
(10) 該環状有機アミドがN,N'-エチレンジピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ピロリドン、カブロラクタム、N-エチルカブロラクタム、N-メチルカブロラクタム及びそれらの混合物からなる群から選ばれたものである特許請求の範囲第9項記載の方法。

(11) 該硫酸資源がアルカリ金属水酸化物と硫化水素からなる特許請求の範囲第10項記載の方法。

(12) 該環状有機アミドがN,N'-エチレンジピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ピロリドン、カブロラクタム、N-エチルカブロラクタム、N-メチルカブロラクタム及びそれらの混合物からなる群から選ばれたものである特許請求の範囲第13項記載の方法。

(13) 該重合可能なハロ置換芳香族化合物がp-ジクロロ置換芳香族化合物並びにp-ジクロロ置換芳香族化合物に下記式を有するm-ジクロロベン

ゼン、o-ジクロロベンゼン及びアルキル置換p-ジクロロベンゼンの少なくとも一つを合計で約0~10モルバーセント含む混合物からなる群から選ばれたジハロ置換芳香族化合物からなる特許請求の範囲第10項記載の方法。



(式中、Rは水素又は1~4個の炭素原子を有するアルキル基で、Rの少なくとも一つは水素ではない。)

(14) 該硫酸資源がアルカリ金属水酸化物であり、該環状有機アミドがN-メチル-2-ピロリドンであり、そして該p-ジクロロ置換芳香族化合物がp-ジクロロベンゼンである特許請求の範囲第11項記載の方法。

(15) 該重合可能なハロ置換芳香族化合物がジハロ置換芳香族化合物と1分子当たり3~6個のハロゲ

ン原子を有するポリハロ置換芳香族化合物との混合物である特許請求の範囲第10項記載の方法。

(16) 該硫酸資源がアルカリ金属水酸化物であり、該環状有機アミドがN-メチル-2-ピロリドンであり、該ジハロ置換芳香族化合物がp-ジクロロベンゼンであり、そして該ポリハロ置換芳香族化合物がトリクロロベンゼンである特許請求の範囲第13項記載の方法。

(17) 該アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである特許請求の範囲第12項記載の方法。

(18) 該アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである特許請求の範囲第14項記載の方法。

### 3.【発明の詳細な説明】

本発明は芳香族化合物から重合体を製造する方法に関する。一つの面では、本発明は硫化アリレン重合体を製造する方法に関する。別の面では、本発明は線状の、または枝分れした硫化アリレン重合体の製造方法に関する。更に別の面では、本発明は改質された硫化アリレン重合体の製造方法に関する。

ポリハロ置換化合物を活性有機溶媒中でアルカリ金属硫化物と反応させて硫化アリ-レン重合体を製造する基本的な方法が米国特許第3,354,129号明細書に開示されている。それ以来、このようにして製造された硫化アリ-レン重合体の溶融流量を修正し、またはコントロールする方法を提供しようと努力を研究が為されてきた。例えば、低い溶融流量の、枝分れした硫化アリ-レン重合体を提供する為に、1分子当たり2個以上のハロゲン置換基を有するポリハロ置換芳香族化合物の使用が行われるようになつた。そのような方法の一つが米国特許第4,116,947号明細書に開示されている。それに加えて、アルカリ金属カルボン酸塩の使用は、それを使用せずに同じような重合方法で得られたものと比べて、より高分子量で、又それに相当してより低い溶融流量の改質された硫化アリ-レン重合体を製造する方法を提供した。そのような方法が米国特許第3,919,177号明細書に開示されている。

硫化アリ-レン重合体を使用することのできる

体の硬化する速度とは逆の関係にある。従って高い“硬化速度”値を持つ重合体は低い“硬化速度”値を持つ重合体よりゆっくりと硬化する。重合体の熱安定性は相対的なもので、一つの重合体を他の重合体と比較して決定される。もっと詳しく云えば、類似した初期分子量を持つ重合体に対して“硬化速度”値が大きいほど、その重合体は他の重合体に比べて熱安定性が高い。

硫化アリ-レン重合体に改質された熱安定性を与える試みの中で、当該技術分野で多様な方法が用いられてきた。例えば、硫化アリ-レン重合体の安定性を改質する試みの中で種々のタイプの酸加剤が用いられた。しかしながら、これらの方法は必ずしも常に成功したとは云えず、加えられた安定剤添加物の余分の費用等といった色々な不利の面もある。添加物の中には最終の硫化アリ-レン重合体組成物の物理的性質に悪影響を及ぼすものがあり、これは明らかに不利であろう。このような観点で硫化アリ-レン重合体、特に線状硫化アリ-レン重合体と呼ばれる重合体の熱安定性を改

末端用途の適用範囲が多様多用であることが、低下した溶融流量を持った上述の枝分れした、または改質された硫化アリ-レン重合体を提供する方法並びに非常に高い溶融流量を持った線状の硫化アリ-レン重合体の製造方法の必要性の根底にある重要な因子となってきた。

硫化アリ-レン重合体の別の重要な性質は、重合体の熱的安定性に因るものである。この熱的安定性の有無は硫化アリ-レン重合体が、高温で相当時間に亘って保持されるプロセス中に非常に重要なものとなり得る。多くの適用例に対して、硫化アリ-レン重合体が相対的に高度の熱安定性を持つことが重要である。硫化アリ-レン重合体の熱安定性の度合を確かめるのに非常に便宜な方法は、重合体を指定したある時間に亘って、指定した温度に加熱した後の重合体の溶融流量の変化を観察することであった。指定された加熱期間の後で決定された重合体の溶融流量は“硬化速度(cure rate)”と云う名前で呼ばれた。ここに記述する方法で決定された“硬化速度”は重合

をする為に他の手段が望まれる。

硫化アリ-レン重合体の製造におけるように高価な反応体を伴う重合方法には常に改善が望まれる。そのような場合に硫化アリ-レン重合体の製造コストを、それ相応に引き下げられるようにする為には反応釜一回の底料仕込量に対する重合体の収量を出来る限り改善することが非常に望ましい。

硫化アリ-レン重合体の製造の典型的な方法は一般に沪過段階で液相からある水準の不純物を含む微粒子状の固体の重合体を分離する操作を伴ってきた。この沪過段階は任意の精製段階の前の初期分離の中で行われるか又は重合体から水溶性の不純物を洗い出す為に例えば水の如き液体を使用した一連の精製連続工程の中で行われる。そのような沪過段階は時間もかかり、その為硫化アリ-レン重合体の製造方法としては高価なものにつく。従って、液相から微粒子状の硫化アリ-レン重合体を分離する時の沪過速度の改善もまた高価に望ましい。

従って、線状の、あるいは枝分れした、あるいは改質された硫化アリ-レン重合体を高い反応収率で製造する為の方法を提供するのが、本発明の一つの目的である。微粒子状の重合体が液相から高い沪過速度で分離されるようを硫化アリ-レン重合体の製造方法を提供するのが、本発明の他の目的である。高度の熱安定性を持つ硫化アリ-レン重合体の製造方法を提供するのが、本発明の更に別の目的である。

本発明によれば線状の、あるいは枝分れした、あるいは改質型の硫化アリ-レン重合体を調製する方法が提供され。この方法は次の工程からなる：

a) 少なくとも一つの硫黄源と少なくとも一つの環状有機アミドを水の存在下に混合して、該硫黄源と該環状有機アミドのモル比が少なくとも約0.6:1から約1:1までの水性混合物を作り；  
 b) 該水性混合物を脱水して脱水混合物となし；  
 c) 該脱水混合物を少なくとも一種の重合可能なハロ置換芳香族化合物と混合して重合混合物を作り；  
 d) 重合混合物を、硫化アリ-レン重合体を

工程にジハロ置換芳香族化合物と並んで分子当たり3～6個のハロゲン原子を有するポリハロ置換芳香族化合物が使用される。この具体例では枝分れした硫化アリ-レン重合体が高収率で製造される。

本発明の別の具体例では、上述の方法のa) 工程の水性混合物にアルカリ金属のカルボン酸塩が添加される。この具体例によれば低下した溶融流動性を持った改質された硫化アリ-レン重合体が高収率で製造される。

本発明の更に別の具体例においては、上述の方法のa) 工程の水性混合物にアルカリ金属カルボン酸塩が添加され。上述の方法のc) 工程にジハロ置換芳香族化合物と共に分子当たり3～6個のハロゲン原子を有するポリハロ置換芳香族化合物が添加される。発明のこの具体例によれば、低下した溶融流動性を有する枝分れした改質硫化アリ-レン重合体が高収率で得られる。

上述した発明の種々の具体例からも分かるように、本発明によって重合体収率、重合体の熱安定性および重合体の沪過速度の点で改善された各種

生成させるのに有効な重合条件下に重合させ。そして：a) 硫化アリ-レン重合体を回収する。

本発明の一つの具体例において、次の各工程からなる線状硫化アリ-レン重合体の調製方法が提供される：a) 少なくとも一つの硫黄源と少なくとも一つの環状有機アミドを水の存在下に混合して、該硫黄源と該環状有機アミドのモル比が少なくとも約0.6:1から約1:1までの水性混合物を作り；b) 該水性混合物を脱水して脱水混合物となし；c) 該脱水混合物を少なくとも一つのジハロ置換芳香族化合物と混合して重合用混合物を作り；d) 該重合用混合物を、硫化アリ-レン重合体を含む混合物を生成させるのに有効な重合条件下に重合し。そして：e) 該線状硫化アリ-レン重合体を回収する。このようにして高収率で作られた硫化アリ-レン重合体は相対的に高い溶融流動性と高度の熱安定性を有する。そのような重合体は電子部品の封入と云ったような用途と接着組成物の形成に特に有用である。

本発明の別の具体例では、上述した方法のc)

の硫化アリ-レン重合体を製造することができる。上述の如く、適当な硫黄源と環状有機アミドのモル比を調節すると云う極めて簡単な手段によって、それから種々の改善がもたらされるとは予想しないことであった。

適当な硫黄源として役立ち得る化合物の群には、アルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫酸化物および硫酸水素がある。

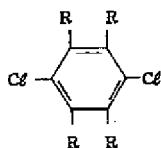
本発明の方法に用いることができるアルカリ金属硫化物としては、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム及びそれらの混合物が含まれる。アルカリ金属硫化物は無水体、水和物または水溶液混合物として用いることができる。本発明に使われる好みのアルカリ金属硫化物は硫化ナトリウムである。本発明の方法の中で用いることができるアルカリ金属水硫酸化物には、水硫酸ナトリウム、水硫酸カリウム、水硫酸ルビジウム、水硫酸セシウム及びそれらの混合物がある。本発明に従って用いるのに適した好みのアルカリ金属水硫酸化物は水硫酸ナトリウムである。

硫黄源としてアルカリ金属硫化物を用いる時は、それと一緒にアルカリ金属水酸化物を使い必要はない。しかしながら、他の適当な硫黄源に対しては、これらの種々の硫黄源と同時にアルカリ金属水酸化物を併用することが望ましい。本発明に従って用いられるアルカリ金属水酸化物に対して、アルカリ金属硫化物とアルカリ金属水酸化物のモル比は約0.3:1から約4:1まで、好ましくは約0.4:1から約2:1までである。本発明に従って硫化水素を用いる時は、アルカリ金属水酸化物と硫化水素のモル比は約1.5:1から約5:1まで、好ましくは約1.4:1から約3:1までとすべきである。

本発明に従って用いることができるアルカリ金属水酸化物には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビシウムと水酸化セシウムがある。水酸化ナトリウムが本発明に従って用いるのに適した好ましいアルカリ金属水酸化物である。

本発明の種々の具体例の中で用いられる環状有

も一つを合計で0~約10モルパーセント含む混合物からなる群から選ばれる。



(式中、Rは水素または1~4個の炭素原子を有するアルキル基で少なくともRの一つは水素ではない。)適当なジハロ置換芳香族化合物の例としては、p-ジクロロベンゼン、p-ジプロモベンゼン、p-ジヨードベンゼン、1-クロロ-4-ブロモベンゼン、1-クロロ-4-ヨードベンゼン、1-ブロモ-4-ヨードベンゼン、1-ブチル-4-エチル-2,5-ジプロモベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジクロロ-p-キシリソ、1-エチル-4-イソプロビル-2,5-ジプロモベンゼン、1,2,4,5-テトラメチル-3,6-ジクロロベンゼン、1-エチル-3-ブチル-

メチドは、使われる反応温度と反応圧力において実質的に液体でなければならない。環状有機アミドは分子当たり5~約12個の炭素原子を持つことができる。幾つかの適当な環状有機アミドの具体例としては、N、N'-エチレンジビロリドン、N-メチル-2-ビロリドン、ビロリドン、カブロラクタム、N-メチルカブロラクタム、N-エチルカブロラクタムとそれらの混合物がある。N-メチル-2-ビロリドンが、本発明で用いられる好ましい環状有機アミドである。

本発明に従って用いられる重合性のヘロ置換芳香族化合物は、分子当たり6~約22個の炭素原子を有するジハロ置換芳香族化合物及びジハロ置換芳香族化合物と分子当たり5~6個のヘロゲン原子を有するポリヘロ置換芳香族化合物との混合物からなる群から選ばれる。好ましくは、ジハロ置換芳香族化合物はp-ジクロロ置換芳香族化合物及びp-ジクロロ置換芳香族に下記式を有するm-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン及びアルキル置換p-ジクロロベンゼンのうち少なくと

2,5-ジクロロベンゼン、1-エチル-2,5-ジヨードベンゼン、1-ブチル-2,5-ジクロロベンゼン、1,2,4,5-テトラブチル-3,6-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン及びo-ジクロロベンゼンがある。

分子当たり5~6個のヘロゲン原子を有し、本発明の方法に用いることのできるポリヘロ置換芳香族化合物は式 $R^1X_n$ によって表わすことができる。ここで、各Xは塩素、臭素、ヨウ素からなる群から選ばれ、nは3~6の整数であり、R<sup>1</sup>は個数nの多価芳香族基で、R<sup>1</sup>中の炭素原子の総数が6~約16の範囲にあるとして最高で約4のメチル置換基を持ち得る。

分子当たり5~6個のヘロゲン原子を有し、本発明の中で用いられるのに適当なポリヘロ置換芳香族化合物の例としては、1,2,3-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、1,3-ジクロロ-5-ブロモベンゼン、1,2,4-トリヨードベンゼン、1,2,3,5-テトラブロモベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、1,3,5-トリクロロ-

2,4,6-トリメチルベンゼン、2,2'、4,4'-テトラクロロビフェニル、2,2'、5,5'-テトラヨードビフェニル、2,2'、6,6'-テトラブロモ-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル、1,2,3,4-テトラクロロナフタレン、1,2,4-トリブロモ-6-メチルナフタレンとそれらの混合物がある。

本発明の方法の中で用いることができるアルカリ金属カルボン酸塩は式  $R^3CO_xM$  によって表わすことができる。ここで  $R^3$  はアルキル、シクロアルキル、アリール及びそれらの組合せ。例えばアルキルアリール、アルキルシクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリールアルキル及びアリールシクロアルキルから選ばれるヒドロカルビル-基であり。該ヒドロカルビル-基は1～約20個の炭素原子を有し、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群から選ばれたアルカリ金属である。好ましくは  $R^3$  が1～約6個の炭素原子を有するアルキル基またはフェニル基であり。Mはナトリウムである。もしも望むならば、アルカリ金属カルボン酸塩を水

混合物成分の存在の有無に依存して可成り変動する。一般的には、モル比は約0.0002:1から約0.014:1まで、好ましくは約0.001:1から約0.012:1の範囲にあるだろう。アルカリ金属カルボン酸塩(若し使われたとして)と該硫黄源とのモル比もまた広範囲に亘って変化し得るが、一般的には約0.05:1から約1.5:1まで、好ましくは約0.1:1から約0.8:1の範囲にあるだろう。前に触じた如く、該適当な硫黄源と塊状有機アミドのモル比は、本発明では少なくとも約0.6:1から約1:1までの範囲にあるだろう。

重合の行われる温度は広い範囲に亘って変化し得るが、一般には約235℃から約450℃まで、そして好ましくは約240℃から約350℃までの範囲であろう。反応時間は約10分から約72時間までそして好ましくは約1時間から約8時間までの範囲である。必要な圧力は重合性のハロ置換芳香族化合物と塊状の有機アミドを液相中に保ち、またその中に硫黄源を保留できるのに十分で

和物として、あるいは溶液として、又は水分散体として使うことができる。本発明の方法に用いることのできる幾つかのアルカリ金属カルボン酸塩の例を挙げると、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオニ酸リチウム、プロピオニ酸ナトリウム、2-メチルプロピオニ酸リチウム、酢酸ルビジウム、吉草酸リチウム、安息香酸カリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウム-4-フェニルシクロヘキサンカルボン酸塩、ヘキサン酸セシウム及びそれらの混合物がある。酢酸ナトリウムが好ましいアルカリ金属カルボン酸塩である。

ジハロ置換芳香族化合物と該適当な硫黄源とのモル比は場合により若干変動することができるが、一般に約0.8:1から約2:1まで、好ましくは約0.95:1から約1.3:1までの範囲に在る。分子当たり3～6個のハロゲン原子を持つポリハロ置換芳香族化合物と該硫黄源のモル比もまた一部は該ポリハロ置換芳香族化合物のハロゲン含量と、またアルカリ金属カルボン酸塩のような他の反応

ありさえすればよい。

本発明の種々の具体例によって製造される硫化アリ-レン重合体は慣用の手順によって反応混合物から分離することができる。例えば重合体を沪過し次いで水で洗浄するか、又は反応混合物を水で希釈してから次いで沪過し、重合体を水洗する。

本発明の種々の具体例によって調製される硫化アリ-レン重合体は、充填剤、顔料、樹脂、増量剤及び他の重合体等とブレンドすることができる。硫化アリ-レン重合体は、例えば無酸素含有气体の存在下に最高約480℃までの温度下で加熱する等の手段によって、架橋せたり、及び/または連鎖延長反応させることによって硬化させることができる。これらの硫化アリ-レン重合体は、  
封入  
塗被剤、フィルム、モールド製品、樹脂、カーボン化用組成物等の製造に幅広い用途がある。

#### 実施例

当該技術に熟練した人達に本発明を更に良く理解させるのを助けようとする努力の中で実施例が提供されるが、これらの実施例によって発明の合

理的を範囲が不適に制限されるものではない。ここに記された特別な反応体、反応条件、モル比等々はすべて我々の発明を具体例でもって説明するためのものであり、発明の合理的且つ適当な範囲を限定するものではない。

#### 実施例 1

ポリ(フェニレン発化物)(PPS)の調製の為に90ガロン容の搅拌機(400 rpm)付き反応釜の中で一連の重合実験を行なった。これらの実験に対する試合の処方を下に示す。

配合物 ボンド-モル	
N-メチル-2-ピロリドン(NMP)	2.49
(a) 水酸化ナトリウム(NaOH)	1.020~1.063
(b) 水硫化ナトリウム(NaSH)	1.048~1.053
p-ジクロロベンゼン(p-DCB)	1.061~1.075
注(a) 50.353重量%NaOH水溶液として添加。	
注(b) 58.977重量%NaSHと0.317重量%のNa <sub>2</sub> Sの水溶液として添加。	

各実験において、NaOHの水溶液とNaSH

の内容物を別の容器に移し変え、そこで低下した圧力条件下に残るNMPと他の爆発成分を頂部からフラッシュさせて回収した。

PPSからなる回収された反応混合物を一度周囲の水道水で洗浄し、温水(82°C)でゆすぎ。再にもう一度176°Cで脱気した水で洗い、温水でゆすぎ、176°Cで脱気した水で最後の洗浄を行い脱イオンした温水でゆすいだ。洗浄段階にはPPSスラリー-混合槽と水平移動型のベルトフィルターシステムの上部のナイロン布帛製の汎過布を利用して、水/ゆすぎ液体からPPSを分離した。各実験から得られた洗浄したPPSを乾燥し、下記の方法に従って、押出速度と硬化速度についてサンプル試験を行なった。得られた結果を下記の表1に示す。

ここで用いられる如く、押出速度という語はASTM D1238、手順B-自動計時流動速度測定法に基づいて溶融重合体に就いて600°Fで為された流量測定のことを指す。測定には全駆動質量5kgで直徑0.0825±0.0002吋、長さ0.315±0.001吋のオリフィスを用いた。

の水溶液を予め別の容器の中で混合し、次いで加温(約115°C)した液体混合物を反応釜に入れ、次いで脱水前にNaSH/NMPのモル比が所望レベルに達するように残りのNMPの充分量を含むNMPを反応釜にフラッシュした。次に混合物を脱水工程に掛け、ここで逆流比1:1で蒸留することによって反応釜から水と少許のNMPを除去した。上部からの漏出液の回収は反応釜の温度が167~169°Cに達してから始め、温度233~257°C、蒸留時間84~115分で終了した。頂部漏出液の量は7.55~7.93ポンドであった。残りのNMPを次に重合段階のために反応釜に入れた。

次いで溶融したp-DCBを213~227°Cで反応釜に入れ、反応温度を毎分100分掛けで0.56~0.78°C/分の昇温割合で271~274°Cに上げた。次に反応混合物を274°Cで25分間保持した。爆発成分を回収する為、54~59分間、圧力が69~70 psigになるまで反応釜をガス抜きし、282°Cまで加熱してから反応釜

長さ1.250±0.002吋のオリフィスを用いた。

ここに用いられた如く、溶融流量と云う術語はASTM D1238、手順B-自動計時流動速度測定法に基づいて溶融重合体に就いて600°Fで為された流量測定のことを指す。測定には全駆動質量5kgで直徑0.0825±0.0002吋、長さ0.315±0.001吋のオリフィスを用いた。

実験番号	反応条件				反応条件				反応条件			
	NaOH	NaSH	NMP	水	NaOH	NaSH	NMP	水	NaOH	NaSH	NMP	水
5 (a, d)	1.021	1.053	2.49	1.062	0.42	0.42	9.489	9.408	1.031	1.050	2.49	10.61
6 (a)	1.020	1.050	2.49	1.061	0.42	0.42	9.408	9.408	1.030	1.049	2.49	10.61
7 (a)	1.021	1.049	2.49	1.061	0.42	0.42	9.408	9.408	1.030	1.049	2.49	10.61
8 (b, c, e)	1.033	1.050	2.49	1.075	0.65	0.42	9.591	9.591	1.030	1.049	2.49	10.62
9 (b, c, e)	1.033	1.050	2.49	1.075	0.65	0.42	9.662	9.662	1.021	1.048	2.49	10.61

(c) 液化度は重合体を乾燥器中で264°Cで6時間加熱した後で測定した値

## 実施例 II

実施例1に記述した重合手順に従って、重合の終りの時点、但し実施例1に記したフラッシュ法によってPPSを回収するより前の時点で数パッチのサンプルを採取した。サンプルは洗浄し、沪過し、乾燥した。そして重合反応釜の収量を決定した。得られた結果を下記の表に示す。

表Ⅱの結果はNaSH/NMPのモル比を、脱水工程以前に0.42～0.65に増加すると著しく改善された反応釜収率を持ったPPSをもたらすこと示している。

## 実施例 Ⅲ

実施例1に記述した重合手順に従って、フラッシュ法によるPPSの回収後、但し回収したPPSの洗浄以前に数パッチのサンプルを採取した。回収されたPPS混合物(約半分がPPSで、残り半分はNaCl)の71.6%を210.7%の水と温度21℃で混合することによって各サンプルからスラリーを調製した。スラリーを混合し、真空源を調節した。スラリーを実験室用フィルターの上に注ぎ、フィルターを真空源に開放し、同時にタイマーを開始した。タイマーはフィルター上にケイキが形成されるや否や直ちに終了させた。得られた結果を下記の表に示す。

表Ⅱの結果は脱水工程の以前にNaSH/NMPのモル比を0.55~0.65に増加させると、改善された弾性を持ったPPSが得られることを示している。

## 実施例Ⅳ

PPSを調製するため、2000ガロン容の攪拌脱水反応釜を用いて一連の重合実験を行なった。各実験ともNaOH水溶液とNaSH水溶液を別の容器中で予め混合し、次いで加温した液体混合物を反応釜に仕込み、脱水工程において所望のNaSH/NMPのモル比を得る為に十分なNMPを含む残りのNMPを続いて脱水容器にフラッシュした。この混合物を脱水工程に掛けてそこで水と少量のNMPを蒸留によって脱水容器から除去した。上部からの溢出液の回収を最終温度が217~224℃になるまで44~57分に亘って行なった。脱水された混合物を重合用反応釜へ移し、次いで残りのNMPを含むNMPをフラッシュした。

次に溶融したp-DCBを反応釜に入れ、反応

実験 番号	表Ⅲ						脱水時間、秒	
	脱水容器、ボンドモルル			モル比NaSH/NMP				
	NaOH	NaSH	NMP	p-DCB	脱水	重合		
10 (a)	1.030	1.049	2.49	1.061	0.42	0.42	5.8	
10 (b)	1.030	1.049	2.49	1.061	0.55	0.42	7.6	
2							6.2	
11 (a)	1.030	1.049	2.49	1.062	0.65	0.42	7.2	
11 (b)	1.030	1.049	2.49	1.062	0.70	0.42	4.5	
12 (a)	1.030	1.049	2.49	1.062	0.70	0.42	6.7	
12 (b)	1.030	1.049	2.49	1.062	0.70	0.42	4.6	

(a) 紫外光吸収  
(b) 脱水実験

釜の温度を1.1℃/分の割合で210℃から232℃に昇温した。反応混合物の温度を次に0.56℃/分の割合で254℃まで上げ、更にその後0.72℃/分の割合で274℃まで上げた。反応混合物を次に274℃で約25分間保持した。揮発成分を回収する為、反応釜をガス抜きし、次いで282℃まで加熱してから反応釜の内容物を別の容器に移した。この時、低下した圧力条件下に残りのNMPと他の揮発成分を頂部からフラッシュさせて回収した。

回収された反応混合物を水洗し脱水した。各実験から得られた洗浄されたPPSを乾燥し、前記の方法に従って各サンプルに就いて押出速度と硬化速度の試験を行なった。得られた結果を下記の表IVに示す。

実験 番号	表IV		押出速度 g/10分間	硬化速度 g/10分間
	脱水	重合		
13	0.575	0.35	5.2	1.4
14	0.57	0.36	5.2	3.5
15	0.65	0.35	4.1	2.0
16	0.65	0.38	7.9	6.2
17	0.65	0.40	7.8	4.6

注(a) 硬化速度は重合体を乾燥炉の中で264℃。

6時間加熱した後で測定した唇触流速である。

表IVの結果は脱水工程以前にNaSH/NMPのモル比0.57:1から0.65:1を使うと、受容できる押出速度と硬化速度の値を持ったPPSの製造に効果があることを示している。

代理人弁理士湯浅義三  
(外4名)